

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-268091

(43)Date of publication of application : 17.10.1995

(51)Int.Cl. C08G 64/30
C08G 64/04

(21)Application number : 07-020491

(71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing : 08.02.1995

(72)Inventor : KANEKO HIROAKI
SASAKI KATSUJI
FUNAKOSHI WATARU
HIRATA SHIGEKI
ABE MASANORI

(30)Priority

Priority number : 06 16186 Priority date : 10.02.1994 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF AROMATIC POLYCARBONATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce an aromatic polycarbonate reduced in the formation of branches and insolubles.

CONSTITUTION: This production process comprises polycondensing an aromatic dihydroxy compound with a diaryl carbonate in the presence of a polycondensation catalyst comprising at least one alkali metal salt selected from the group consisting of an alkali metal salt of an ate complex of a metallic element of group 14 in the Periodic Table and an alkali metal salt of an oxo acid of the same metallic element, wherein the metallic element of group 14 in the Periodic Table is selected from the group consisting of silicon, germanium, thn and lead.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.02.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3187272

[Date of registration] 11.05.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7 - 2 6 8 0 9 1

(43) 公開日 平成 7 年 (1995) 10 月 17 日

(51) Int. Cl.
C08G 64/30
64/04

識別記号 庁内整理番号
NPU
NPT

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願平 7 - 2 0 4 9 1
(22) 出願日 平成 7 年 (1995) 2 月 8 日
(31) 優先権主張番号 特願平 6 - 1 6 1 8 6
(32) 優先日 平 6 (1994) 2 月 10 日
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 0 0 0 0 0 3 0 0 1
帝人株式会社
大阪府大阪市中央区南本町 1 丁目 6 番 7 号
(72) 発明者 兼子 博章
山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式
会社岩国研究センター内
(72) 発明者 佐々木 勝司
山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式
会社岩国研究センター内
(72) 発明者 船越 涉
山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式
会社岩国研究センター内
(74) 代理人 弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 芳香族ポリカーボネートの製造法

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、分岐や不溶化物の生成の少ない芳香族ポリカーボネートの製造法を提供することを目的とする。

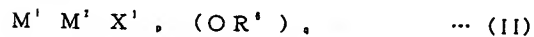
【構成】 芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとを、周期律表第 14 族の金属元素のアルート錯体のアルカリ金属塩および同金属元素のオキソ酸のアルカリ金属塩よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種のアルカリ金属塩、ここで周期律表第 14 族の上記金属元素はケイ素、ゲルマニウム、スズおよび鉛よりなる群から選ばれる、を重縮合触媒として、重縮合せしめることを特徴とする芳香族ポリカーボネートの製造法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとを、(a) 周期律表第14族の金属元素のアト錯体のアルカリ金属塩および(b) 同金属元素のオキソ酸のアルカリ金属塩よりなる群から選ばれる少なくとも1種のアルカリ金属塩、ここで周期律表第14族の上記金属元素はケイ素、ゲルマニウム、スズおよび鉛よりなる群から選ばれる、を重縮合触媒として、重縮合せしめることを特徴とする芳香族ポリカーボネートの製造法。

【請求項2】 (a) 周期律表第14族の金属化合物のアト錯体のアルカリ金属塩が、下記式(II)

【化1】



【ここで、 M^1 はアルカリ金属であり、 M^2 はケイ素、ゲルマニウム、スズまたは鉛であり、 X^1 は炭素数1~20のアルキル基、炭素数5~20のシクロアルキル基または炭素数6~20のアリール基であり、 R^1 は炭素数1~20のアルキル基、炭素数5~20のシクロアルキル基または炭素数6~20のアリール基であり、 p および q は0または1~5の整数である、但し $p+q$ は3又は5である。】で表わされる請求項1に記載の方法。

【請求項3】 (b) 周期律表第14族の金属元素のオキソ酸のアルカリ金属塩が、ケイ酸のアルカリ金属塩、亜スズ酸のアルカリ金属塩、スズ酸のアルカリ金属塩、ゲルマニウム(II)酸のアルカリ金属塩、ゲルマニウム(IV)酸のアルカリ金属塩、亜鉛酸のアルカリ金属塩および鉛酸のアルカリ金属塩よりなる群から選ばれる請求項1に記載の方法。

【請求項4】 周期律表第14族の金属元素のオキソ酸および同金属元素の酸化物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の助触媒の共存下で重縮合せしめる請求項1に記載の方法。

【請求項5】 助触媒として用いる周期律表第14族の金属元素のオキソ酸がケイ酸、亜スズ酸、スズ酸、ゲルマニウム酸、亜鉛酸および鉛酸よりなる群から選ばれる請求項4に記載の方法。

【請求項6】 周期律表第14族の金属元素の酸化物が一酸化ケイ素、二酸化ケイ素、一酸化スズ、二酸化スズ、一酸化ゲルマニウム、二酸化ゲルマニウム、一酸化鉛、二酸化鉛およびこれらの縮合体よりなる群から選ばれる請求項4に記載の方法。

【請求項7】 助触媒を、重縮合触媒中のアルカリ金属元素1モル当り、助触媒中の周期律表第14族の金属元素が50モル以下となる割合で存在せしめる請求項4に記載の方法。

【請求項8】 含窒素塩基性化合物を共触媒として存在せしめる請求項1又は4に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は芳香族ポリカーボネートの製造法に関する。さらに詳しくは着色が殆んど無く、成形加工時の重合度低下が少なくしかも分岐や不溶化物の少ないポリカーボネートの製造する方法に関する。

【0002】

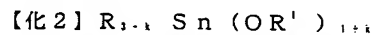
【従来の技術】 ポリカーボネートは、耐衝撃性など機械的特性に優れ、しかも耐熱性、透明性などにも優れており、広く用いられている。このようなポリカーボネートの製造方法としては、ビスフェノールなどの芳香族ジヒドロキシ化合物とホスゲンとを直接反応させる方法(界面法)、あるいはビスフェノールなどの芳香族ジヒドロキシ化合物とジフェニルカーボネートなどのジアリールカーボネートとを熔融状態でエステル交換反応(溶融法)させる方法などが知られている。

【0003】 このような製造方法の内、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとのエステル交換反応によってポリカーボネートを製造する方法について説明すると、この方法は、触媒として、金属の有機酸塩、無機酸塩、酸化物、水酸化物、水素化合物あるいはアルコラートなどを使用して減圧下に芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとを、例えば最終的に250~330℃に加熱して溶融しながらエステル交換反応させる方法である。この方法は、前述の界面法と比較してポリカーボネートを安価に製造できるという利点を有しているが、反面ポリマーが長時間高温にさらされるために色相が好ましくないという問題点があった。

【0004】 特開昭62-199618号公報には、ジアリールカーボネートと芳香族ジカルボン酸アルキルエステルとを触媒の存在下で溶融状態でエステル交換せしめポリエステルカーボネートを製造する方法が開示されている。同公報には、触媒として、(1) アルカリ金属およびその化合物、(2) 周期律表第II族(第2族)及び第III族(第13族)の元素の化合物、(3) 上記元素以外の例えばゲルマニウム、スズ、鉛、亜鉛、カドミウムなどの化合物が例示されている。実施例には、スズ化合物のみを触媒としたポリエステルカーボネートの製造法が開示されている。

【0005】 特開昭54-63023号公報には、下記式

【0006】



【ここで、 R は炭化水素残基、 R^1 は炭化水素残基、 k は0~2の整数を表わす、2つの R^1 が1つのアルキレン基を表わしていてもよい。】で表わされる錫アルコキシドの存在下、ヒドロキシ化合物とカーボネートとをエステル交換反応せしめる方法が開示されている。上記アルコキシドとしては、トリアルキルアルコキシ錫、ジアルキルジアルコキシ錫、ジアリールジアルコキシ錫およびアルキルトリアルコキシ錫が例示されている。

【0007】 特開昭57-2334号公報には、有機ス

ズ(IV)化合物(a)と一価フェノール(b)の存在下、二価フェノールとカルボン酸ジアルキルエステルとをエステル交換反応させて芳香族ポリカーボネートを製造する方法が開示されている。有機スズ(IV)化合物としては、下記式

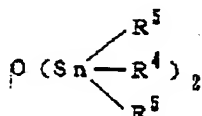
【0008】

【化3】 $(R^1)_{x-1} Sn(Y)$

【ここで、Yは $O-CO-R^2$ 、OHまたは OR^2 基を示し、さらに R^1 は $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_6 \sim C_{12}$ アリール基または $C_1 \sim C_{12}$ アラルキル基であり、 R^2 は R^1 と同じ意味を有し、かつxは1~3の整数である】で表わされる化合物、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルキル)SnO、または下記式

【0009】

【化4】



【0010】【ここで、 R^1 は R^2 と同じ意味を有し、 R^3 は R^1 と同じ意味を有するかまたは OR^2 基を示す。】で表わされる化合物である。実施例では、エチルスズトリイソオクチレートおよびトリブトキシエチルスズが用いられている。

【0011】特開平6-145334号公報には、下記式

【0012】

【化5】 $R_n Si(OR^1)_{3-n}$

【ここで、Rと R^1 は互いに独立に $C_1 \sim C_{12}$ の炭化水素基であり、nは0、1、2または3である】で表わされる有機ケイ素化合物の存在下、芳香族ジオール化合物と炭酸ジエステルとを熔融重縮合させてポリカーボネートを製造する方法が開示されている。

【0013】この熔融重縮合に用いられるエステル交換触媒としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、スズ、ニッケル、チタンなどの金属の酢酸塩、炭酸塩、ホウ酸塩、硝酸塩、酸化物、水酸化物、水素化合物およびアルコラートが開示されている。実施例ではジブチルスズオキシド(実施例1~8)およびジブチルスズラウレート(実施例9)が用いられている。

【0014】特開平5-202180号公報には、分岐パラメーターGが0.8~1.0である直鎖状ポリカーボネートが開示されている。分岐パラメーターGは塩化メチレン中20℃における極限粘度 $[\eta]$ を、光散乱法で測定される重量平均分子量が同一の直鎖状ポリカーボネートの塩化メチレン中20℃における極限粘度 $[\eta]$ で除した値として定義されているから、値Gが小さいものほど分岐の度合いが大であると云える。

【0015】同公報には、エステル交換触媒として公知

のアルカリ金属化合物やアルカリ土類金属化合物は、触媒としては高活性であるが、副反応により分岐構造を形成したり、塩化メチレン溶媒に一部不溶となったりあるいは過度に着色するなどの不都合があることが記載されている。

【0016】そのため、同公報では、触媒として、亜鉛、カドミウムの如き周期律表IIb族(第12族)の元素、ケイ素、ゲルマニウム、錫、鉛の如き周期律表IVb族(第14族)の元素およびアンチモン、ビスマスの如き周期律表Vb族(第15族)の元素を含む化合物が用いられることが開示されている。具体的に、酸化ケイ素、酸化ゲルマニウム、水酸化ゲルマニウム、酸化第2錫等が例示されている。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、熔融重合法による芳香族ポリカーボネートの新規な製造法を提供することにある。本発明の他の目的は、熔融重縮合法により、着色が無く、しかも分岐や不溶化物の少ない芳香族ポリカーボネートを製造する方法を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、成形加工時における分岐反応の如き副反応が抑制され、成形が加工装置内でのやけ、着色、不溶化、異物の生成あるいは分子量低下が抑えられた芳香族ポリカーボネートを製造する方法を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、上記の如き芳香族ポリカーボネートを高い重合速度で生産性高く製造する方法を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、上記の如き芳香族ポリカーボネートを製造するための触媒あるいは触媒組成物を提供することにある。本発明のさらに他の目的および利点は以下の説明が明らかになる。

【0018】

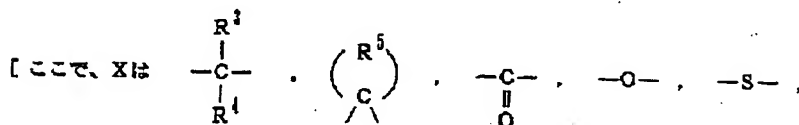
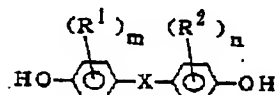
【課題を解決するための手段】本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとを、(a)周期律表第14族の金属元素のオート錯体のアルカリ金属塩および(b)同金属元素のオキソ酸のアルカリ金属塩よりなる群から選ばれる少なくとも1種のアルカリ金属塩、ここで周期律表第14族の上記金属元素はケイ素、ゲルマニウム、スズおよび鉛よりなる群から選ばれる、を重縮合触媒として、重縮合せしめることを特徴とする芳香族ポリカーボネートの製造法によって達成される。

【0019】本発明は、上記のとおり、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートを重縮合せしめて芳香族ポリカーボネートを製造する方法である。

【0020】芳香族ジヒドロキシ化合物としては、例えば下記式(I)

【0021】

【化6】



$-\text{SO}-$, $-\text{SO}_2-$ または単結合であり、

【0022】 R^1 および R^2 は同一もしくは異なりハロゲン原子、炭素数1~12の炭化水素基または炭素数1~12の炭化水素—Oもしくは—S基であり、 R^1 および R^2 は同一もしくは異なり、水素原子、ハロゲン原子または炭素数1~12の炭化水素基であり、 R^3 は炭素数4~20の炭化水素基であり、 m および n は同一もしくは異なり、0または1~4の整数である。】で表わされる化合物が好適に用いられる。

【0023】式(I)中、 R^1 および R^2 は、同一もしくは異なり、ハロゲン原子、炭素数1~12の炭化水素または炭素数1~12の炭化水素—Oもしくは—S基である。ハロゲン原子としては、例えば塩素およびフッ素を好ましいものとしてあげることができる。また、炭素数1~12の炭化水素基としては、例えば、炭素数1~12の脂肪族炭化水素基あるいは炭素数6~12の芳香族炭化水素基を好ましいものとして挙げる事ができる。炭素数1~12の脂肪族炭化水素基としては例えば炭素数1~12のアルキル基および炭素数2~12のアルケニル基を挙げる事ができる。かかるアルキル基やアルケニル基は直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。アルキル基の例としては、例えばメチル、エチル、 n -プロピル、 i so-プロピル、 n -ブチル、 sec -ブチル、 $tert$ -ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ウンデシル、ドデシルを挙げる事ができる。また、アルケニル基としては、例えばエチニル、プロベニル、ブテニル、ペンテニル、デセン—1—イル、シクロヘキセン—1—イルを挙げる事ができる。

【0024】さらに、炭素数6~12の芳香族炭化水素基としては、例えばフェニル、トリル、エチルフェニル、ナフチル、メチルナフチル、ビフェニルを挙げる事ができる。

【0025】また、炭素数1~12の炭化水素—Oもしくは—S基としては、炭素数1~12の炭化水素基の前記具体例に酸素原子(O)もしくは硫黄原子(S)が付加した基に相当する基が挙げられる。例えばメトキシ、エトキシ、ヘキシルオキシ、オクチルオキシ、フェノキシ、メチルフェノキシおよびナフチルオキシ、メチルチオ、エチルチオ、フェニルチオ基を好ましいものとして

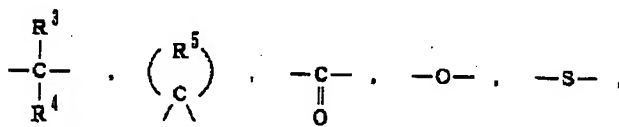
挙げる事ができる。

【0026】また、 m および n は、同一もしくは異なり、0または1~4の整数である。 m が0のときは置換基 R^1 がないことを意味し、同様に n が0のときは置換基 R^2 がないことを意味している。

【0027】

【化7】

式(I)中、Xは



$-\text{SO}-$, $-\text{SO}_2-$ または単結合である。

【0028】ここで、 R^1 と R^2 は、同一であっても異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数1~12の炭化水素基である。ハロゲン原子および炭素数1~12の炭化水素基としては、 R^1 および R^2 について例示した基同じ基を例示することができる。

【0029】また、 R^3 は炭素数4~20の炭化水素基である。かかる炭化水素基としては、2価の脂肪族炭化水素基例えばアルキレン基、アルケニレン基、フルオレン基を好ましいものとして挙げる事ができる。かかるアルキレン基やアルケニレン基は直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。アルキレン基としては、例えばテトラメチレン、1—又は2—メチルプロピレン、ペンタメチレンを挙げる事ができる。また、アルケニル基としては、例えば、ブテニレン、ペンテニレン等を挙げる事ができる。

【0030】式(I)で表わされる化合物としては、例えばビス(4—ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1—ビス(4—ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2—ビス(4—ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2—ビス(4—ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2—ビス(4—ヒドロキシフェニル)オクタン、ビス(4—ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2, 2—ビス(4—ヒドロキシ—3—メチルフェニル)プロパン、1, 1—ビス

(4-ヒドロキシ-3-*t*-ブチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル)プロパンなどのビス(ヒドロキシアリール)アルカン類; 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンなどのビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類; 4, 4'-ジヒドロジフェニルケトン、の如きジヒドロキシアリールケトン類; 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルフェニルエーテルなどのジヒドロキシアリールエーテル類; 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルフィドなどのジヒドロキシアリールスルフィド類; 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホキシドなどのジヒドロキシアリールスルホキシド類; 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホンなどのジヒドロキシアリールスルホン類; および4, 4'-ジヒドロキシビフェニルの如き4, 4'-ジヒドロキシビフェニル類を挙げることができる。

【0031】これらのうちでは特に2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)が好ましく用いられる。これらの芳香族ジヒドロキシ化合物は単独であるいは組合わせて用いることができる。

【0032】上記の如き芳香族ジヒドロキシ化合物と重縮合されるもう一方の原料であるジアリールカーボネートとしては、ジ(置換または未置換の炭素数6~20のアリール)カーボネートが好ましく用いられる。上記置換基としては、例えば炭素数1~5のアルキル基、炭素数1~5のアルコキシ基、炭素数1~5のアルキルチオ基、ハロゲン原子を挙げることができる。

【0033】かかるジアリールカーボネートとしては、例えばジフェニルカーボネート、ジトリールカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、ビス(*m*-クレジル)カーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(ジフェニル)カーボネート、ビス(2-メトキシフェニル)カーボネートなどを挙げることができる。これらのうち特にジフェニルカーボネートが好ましく用いられる。これらジアリールカーボネートは、単独であるいは組合わせて用いることができる。上記のようなジアリールカーボネートは芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して、通常1.0~1.30モル、好ましくは1.01~1.20モルの量で用いられることが望ましい。

【0034】本発明でにおいて用いられる重縮合触媒は、(a)周期律表第14族の金属元素のアート錯体のアルカリ金属塩または(b)周期律表第14族の金属元素のオキソ酸のアルカリ金属塩である。ただし、周期律

表第14の金属元素はケイ素、ゲルマニウム、スズおよび鉛のいずれかであり、炭素は対象外である。

【0035】(a)周期律表第14族の金属元素のアート錯体のアルカリ金属塩としては、例えば下記式(II)

【0036】

【化8】

$M^1 M^2 X^1, (OR^1), \dots$ (II)

【ここで、 M^1 はアルカリ金属であり、 M^2 はケイ素、ゲルマニウム、スズまたは鉛であり、 X^1 は炭素数1~20のアルキル基、炭素数5~20のシクロアルキル基または炭素数6~20のアリール基であり、 R^1 は炭素数1~20のアルキル基、炭素数5~20のシクロアルキル基または炭素数6~20のアリール基であり、 p および q は0または1~5の整数である、但し $p+q$ は3又は5である。】で表わされるものが好ましく用いられる。

【0037】上記式(II)において、 M^1 はアルカリ金属塩であり、その例としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムが挙げられる。これらのうち、ナトリウムが特に好ましい。

【0038】 M^2 はケイ素、ゲルマニウム、スズまたは鉛である。これらのうち、ゲルマニウムおよびスズが好ましい。

【0039】 X^1 は炭素数1~20のアルキル基、炭素数5~20のシクロアルキル基または炭素数6~20のアリール基である。

【0040】炭素数1~20のアルキル基は直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、その例としてはメチル、エチル、*n*-プロピル、*iso*-プロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*iso*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、エイコシルを挙げることができる。これらのうち、炭素数1~10のアルキル基が好ましい。

【0041】炭素数5~20のシクロアルキル基としては、例えばシクロペンチル、シクロヘキシル、メチルシクロペンチル、4-メチルシクロヘキシル、3, 4-ジメチルシクロヘキシル、デカリニルを挙げることができる。これらのうち、炭素数5~10のシクロアルキル基が好ましい。

【0042】炭素数6~20のアリール基としては、例えばフェニル、トリル、キシリル、ナフチル、ビフェニルを挙げることができる。これらのうち、フェニルが特に好ましい。

【0043】また、 R^1 は炭素数1~20のアルキル基、炭素数5~20のシクロアルキル基または炭素数6~20のアリール基である。これらの基の具体例および好ましい具体例は X^1 について例示したものと同一である。、 p および q は、 $p+q$ が3又は5であることを条件に、0または1~5の整数である。従って、 $p+q$ が

5のときは、pおよびqは0または1～5の整数のいずれでもあり得るが、p+qが3の時は、pおよびqは0または1～3の整数のいずれかである。

【0044】上記式(II)は、pが0のとき、下記式(II)-1

【0045】

【化9】

$M^1 M^2 (OR^1), \dots (II) - 1$

【ここで、 M^1 、 M^2 および R^1 の定義は式(II)に同じであり、そしてrは3又は5である。】上記式(II)

は、qが0のとき、下記式(II)-2

【0046】

【化10】

$M^1 M^2 X^1, \dots (II) - 2$

【ここで、 M^1 、 M^2 および X^1 の定義は式(II)に同じであり、そしてsは3又は5である。】で表わされる。

【0047】また、上記式(II)はpとqのどちらも0でないとき、下記式(II)-3

【0048】

【化11】

$M^1 M^2 X^1, (OR^1), \dots (II) - 3$

【ここで、 M^1 、 M^2 、 X^1 および R^1 の定義は式(I)に同じであり、そしてtとuは1～4の整数である。但しt+uは3又は5である。】で表わされる。

【0049】上記式(II) (式(II)-1、(II)-2 および (II)-3を含む) で表わされる化合物の具体例としては、例えば下記の化合物を挙げることができる。

【0050】 M^1 がスズ(Sn)である化合物: $LiSn(OMe), LiSn(OEt), LiSn(Obu), LiSn(O-n-C_4H_9), LiSn(OPh), LiSn(Ph), LiSnBu_3, LiSnBu_3(OMe), LiSnBu_3(OPr), LiSnPh(OMe), LiSnEt_3(OPh), NaSn(OMe), NaSn(OMe)(OEt), NaSn(OPr), NaSn(O-n-C_4H_9), NaSn(OMe), NaSn(OEt), NaSn(Obu), NaSn(O-n-C_4H_9), NaSn(OPh), NaSnBu_3(OMe), NaSnPh(OEt), NaSn(OPh), NaSnBu_3(OMe), NaSnPh(OPr), NaSnBu_3(O-β-naphthyl), NaSnMe_3(O-β-naphthyl), KSn(OMe), KSn(Obu), KSn(OPh), KSn(OMe), KSn(OC_2H_5), KSn(OPh), CsSn(OMe), CsSn(Obu), RbSn(OMe), RbSnBu_3(OMe), CsSn(OEt), CsSn(O-cyclohexyl), RbSn(OEt), および $RbSnBu_3(OPh)$ を挙げることができる。$

【0051】 M^1 がゲルマニウム(Ge)である化合物; $NaGe(OMe), NaGe(OEt), NaGe(OPr), NaGe(Obu), NaGe(OPh), LiGe(OMe), LiGe(Obu), LiGe(OPh)$ を挙げることができる。

【0052】 M^1 が鉛(Pb)である化合物; $LiPb(OMe), LiPb(Obu), LiPb(OPh), NaPb(OMe), NaPb(OEt), NaPb(OPr), NaPb(Obu), NaPb(OPh)$ を挙げることができる。

【0053】上記アート錯体のアルカリ金属塩は、例えば下記反応式①、②:

【0054】

【数1】① $M^1 X^1, (OR^1), \dots + M^1 OR^1 \rightarrow M^1 M^2 X^1, (OR^1), \dots$

② $M^1 X^1, (OR^1), \dots + M^1 X^1 \rightarrow M^1 M^2 X^1, (OR^1), \dots$

によって調製することができる。

【0055】上記反応式①、②において、 M^1 、 M^2 、 X^1 、 R^1 、pおよびqの定義は上記式(II)に同じである。

【0056】本発明方法では、アート錯体のアルカリ金属塩を重縮合反応系中に直接添加することができるのはもちろん、上記反応式①で調製する場合には、化合物 $M^1 X^1, (OR^1), \dots$ 例えば $Sn(OPh)_2$ と $M^1 OR^1$ 例えば $NaOPh$ とを別個に重縮合反応系中に添加し *in situ* でアート錯体のアルカリ金属塩を形成せしめることもできる。

【0057】上記式①および②によって、アート錯体のアルカリ金属塩を調製する場合には、各原料化合物はほぼ等モルで使用するかあるいは周期律表第14族の金属元素 M^1 を含む化合物がアルカリ金属を含むもう一方の化合物よりも幾分多め例えば0.1モル以下の過剰量で使用するのが望ましい。

【0058】また(b)周期律表第14族の金属元素のオキシ酸のアルカリ金属塩としては、例えばケイ酸(silicic acid)のアルカリ金属塩、亜スズ酸(stannous acid)のアルカリ金属塩、スズ酸(stannic acid)のアルカリ金属塩、ゲルマニウム(II)酸(germanous acid)のアルカリ金属塩、ゲルマニウム(IV)酸(germanic acid)のアルカリ金属塩、亜鉛酸(plumbous acid)のアルカリ金属塩および鉛酸(plumbic acid)のアルカリ金属塩を好ましいものとして挙げることができる。

【0059】ケイ酸のアルカリ金属塩は、例えばモノケイ酸(monosilicic acid)またはその縮合体の酸性あるいは中性アルカリ金属塩であり、その例としては、オルトケイ酸モノナトリウム、オルトケイ酸ジナトリウム、オルトケイ酸トリナトリウム、オルトケイ酸テトラナトリウム、ジケイ酸モノナトリウム、ジケイ酸ジナトリウ

ム、トリケイ酸トリナトリウム、オルトケイ酸モノリチウムを挙げることができる。

【0060】亜スズ酸のアルカリ金属塩は、例えばモノ亜スズ酸(monostannous acid)の酸性或いは中性アルカリ金属塩であり、その例としては亜スズ酸モノナトリウム塩、亜スズ酸モノリチウム塩を挙げることができる。

【0061】スズ酸のアルカリ金属塩は、例えばモノスズ酸(monostannic acid)またはその縮合体の酸性或いは中性アルカリ金属塩であり、その例としてはモノスズ酸ジナトリウム塩($\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; $x=0 \sim 5$)、モノスズ酸テトラナトリウム塩(Na_4SnO_6)、 β -スズ酸モノナトリウム塩($\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{SnO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)、 β -スズ酸ジナトリウム塩($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、メソジスズ酸ジナトリウム塩(Na_2SnO_3)を挙げることができる。

【0062】ゲルマニウム(II)酸(germanous acid)のアルカリ金属塩は、例えばモノゲルマニウム酸またはその縮合体の酸性或いは中性アルカリ金属塩であり、その例としてはゲルマニウム酸モノナトリウム塩(NaHGeO_2)を挙げることができる。

【0063】ゲルマニウム(IV)酸(germanic acid)のアルカリ金属塩は、例えばモノゲルマニウム(IV)酸またはその縮合体の酸性或いは中性アルカリ金属塩であり、その例としてはオルトゲルマニウム酸モノリチウム酸(LiH_2GeO_4)、オルトゲルマニウム酸ジナトリウム塩、オルトゲルマニウム酸テトラナトリウム塩、ジゲルマニウム酸ジナトリウム塩($\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$)、テトラゲルマニウム酸ジナトリウム塩($\text{Na}_4\text{Ge}_4\text{O}_{20}$)、ペンタゲルマニウム酸ジナトリウム塩($\text{Na}_2\text{Ge}_5\text{O}_{25}$)、メタゲルマニウム酸ジナトリウム塩($\text{Li}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$)、メタジゲルマニウム酸モノナトリウム($\text{NaH}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$)、メタジゲルマニウム酸テトラナトリウム塩($\text{Na}_4\text{Ge}_2\text{O}_9$)、過ゲルマニウム酸ジナトリウム塩($\text{Na}_2\text{Ge}_3\text{O}_{13}$)を挙げることができる。

【0064】亜鉛酸のアルカリ金属塩がモノ鉛酸(monoplumbous acid)の酸性或いは中性アルカリ金属塩であり、その例としては亜鉛酸ナトリウム、亜鉛酸リチウムを挙げることができる。

【0065】鉛酸のアルカリ金属塩は、例えばモノ鉛酸(monoplumbic acid)の酸性或いは中性アルカリ金属塩であり、その例としては Na_2PbO_3 、 Na_2PbO_4 、 $\text{Na}_2\text{Pb}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_2\text{Pb}_2\text{O}_9$ を挙げることができる。

【0066】(b)周期律表第14族の金属元素のオキソ酸のアルカリ金属塩は、例えば周期律表第14族の金属元素のオキソ酸又は酸化物と相当するアルカリ金属化合物とを反応させることによって調製することができる。

【0067】周期律表第14族の金属元素のオキソ酸としては、例えばケイ酸、亜スズ酸、スズ酸、ゲルマニウム酸、亜鉛酸および鉛酸をあげることができる。これらのオキソ酸の具体例は、前記オキソ酸のアルカリ金属塩の具体例から明らかであろう。

【0068】また、周期律表第14族の金属元素の酸化物としては、例えば、一酸化ケイ素、二酸化ケイ素、一酸化スズ、二酸化スズ、一酸化ゲルマニウム、二酸化ゲルマニウム、一酸化鉛、二酸化鉛およびこれらの縮合体を挙げることができる。

【0069】さらに、上記アルカリ金属化合物としては、例えばアルカリ金属の水酸化物、アルコキシド、フェノキシド、炭酸塩、カルボン酸塩を好ましいものとして挙げることができる。

【0070】本発明方法では、(b)周期律表第14族の金属元素のオキソ酸のアルカリ金属塩を重縮合反応中に直接添加することができるのはもちろんのこと、上記調製反応に従ってオキソ酸のアルカリ金属塩を調製する場合には、オキソ酸または酸化物とアルカリ金属化合物とを別個に重縮合反応系中に添加し *in situ* で (b)周期律表第14族の金属元素のオキソ酸のアルカリ金属塩を形成せしめこともできる。

【0071】上記調製反応でオキソ酸のアルカリ金属塩を調整する場合には、オキソ酸または酸化物を、アルカリ金属化合物よりも多いモル数で用いることが好ましい。*in situ*で調製する場合、アルカリ金属化合物のアルカリ金属元素1モル(原子)当り、オキソ酸または酸化物の周期律表第14族の金属元素が50モル(原子)以下より好ましくは0.1~30モル(原子)となる割合で、オキソ酸または酸化物とアルカリ金属化合物を使用する場合には、重縮合反応系中に所望の周期律表第14族の金属元素のオキソ酸のアルカリ金属塩が形成されるときに、後述する助触媒が好ましい割合で重縮合反応系中に存在する状態が形成される。

【0072】上記の如き重縮合触媒は、重縮合触媒中のアルカリ金属元素が芳香族ジヒドロキシ化合物1モル当り $1 \times 10^{-1} \sim 5 \times 10^{-4}$ 当量となる場合で好ましく使用される。より好ましい割合は同じ基準に対し $5 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-4}$ 当量となる割合である。

【0073】本発明の重縮合反応には、上記重縮合触媒と一緒に、必要により、周期律表第14族の金属元素のオキソ酸および同金属元素の酸化物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の助触媒を共存させることができる。

【0074】周期律表第14族の金属元素のオキソ酸としては、例えばケイ酸、スズ酸、スズ酸、ゲルマニウム酸、亜鉛酸及び鉛酸を挙げることができる。

【0075】周期律表第14族の金属元素の酸化物としては、一酸化ケイ素、二酸化ケイ素、一酸化スズ、二酸化スズ、一酸化ゲルマニウム、二酸化ゲルマニウム、一酸化鉛、二酸化鉛およびこれらの縮合体を挙げることが

できる。

【0076】助触媒は重縮合触媒中のアルカリ金属元素 1 モル (原子) 当り、助触媒中の周期律表第 14 族の金属元素が 50 モル (原子) 以下となる割合で存在せしめるのが好ましい。同金属元素が 50 モル (原子) を超える割合で助触媒を用いると、重縮合反応速度が遅くなり好ましくない。

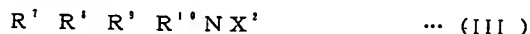
【0077】助触媒は、重縮合触媒のアルカリ金属元素 1 モル (原子) 当り、助触媒の周期律表第 14 族の金属元素が 0.1 ~ 30 モル (原子) となる割合で存在せしめるのがさらに好ましい。

【0078】本発明者の研究によれば、本発明で用いられる上記重縮合触媒およびそれを前記助触媒との組合せに対し、さらに含窒素塩基性化合物を共存させると、全く予想外のことに、重縮合触媒の活性が向上ししかも副反応を抑制することが明らかにされた。

【0079】このとき、上記含窒素塩基性化合物は重縮合触媒の共触媒として作用する。かかる含窒素塩基性化合物としては、例えば、下記式 (III)

【0080】

【化 12】



【ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 および $R^{1'0}$ は、互いに独立に、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のシクロアルキル、シクロアルキルアルキル、アリールまたはアラルキル基であり、 X^1 は $OR^{1'}$ 、 $-OCOR^{1'}$ 、 $BR^{1'}$ 又は F であり、 $R^{1'}$ は水素原子または炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のシクロアルキル、シクロアルキルアルキル、アリールまたはアラルキル基であり、 $R^{1'}$ は、水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のシクロアルキル、シクロアルキルアルキル、アリールまたはアラルキル基であり、 $R^{1'}$ は水素原子または炭素数 6 ~ 20 のアリール基である。】で表わされるものを好ましいものとして挙げる事ができる。

【0081】上記式 (III) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および $R^{1'0}$ は、互いに独立に、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基または炭素数 6 ~ 20 のシクロアルキル基、シクロアルキルアルキル基、アリール基もしくはアラルキル基である。

【0082】炭素数 1 ~ 20 のアルキル基は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、その具体例としては前記式 (II) について例示したものと同一ものを挙げる事ができる。

【0083】炭素数 6 ~ 20 のシクロアルキル基の具体例としては前記式 (II) について例示したものと同一ものを挙げる事ができる。

【0084】炭素数 6 ~ 20 のシクロアルキル基としては、例えば炭素数 5 ~ 12 のシクロアルキルと炭素数 1 ~ 15 の直鎖状または分岐鎖状のアルキルからなるもの

が好ましい。かかるシクロアルキルアルキル基の具体例としては、例えばシクロペンチルメチル、シクロヘキシルメチル、3, 4-ジメチルシクロヘキシルメチルを挙げる事ができる。

【0085】炭素数 6 ~ 20 のアリール基の具体例としては前記式 (II) について例示したものと同一ものを挙げる事ができる。

【0086】また、炭素数 6 ~ 20 のアラルキル基としては、例えば炭素数 6 ~ 12 のアリールと炭素数 1 ~ 14 の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキルからなるものが好ましい。かかるアラルキル基の具体例としては、例えばベンジル、フェネチル、メチルベンジルを挙げる事ができる。

【0087】また、式 (III) において、 X^1 は $-OR^{1'}$ 、 $-OCOR^{1'}$ 、 $BR^{1'}$ 又は F である。

【0088】それ故、式 (III) は、 X^1 が $-OR^{1'}$ のとき、下記式 (III) - 1

【0089】

【化 13】



【ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 $R^{1'0}$ および $R^{1'1}$ の定義は式 (III) と同じである。】で表わす事ができる。

【0090】同様に、式 (III) は X^1 が $-OCOR^{1'}$ のとき、下記式 (III) - 2

【0091】

【化 14】

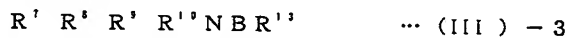


【ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 $R^{1'0}$ および $R^{1'1}$ の定義は式 (III) と同じである。】で表わす事ができる。

【0092】また、式 (III) は、 X^1 が $-BR^{1'}$ であるとき、下記式 (III) - 3

【0093】

【化 15】



【ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 $R^{1'0}$ および $R^{1'1}$ の定義は式 (III) と同じである。】で表わす事ができる。

【0094】さらに、式 (III) は X^1 が F であるとき、下記式 (III) - 4

【0095】

【化 16】



【ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 および $R^{1'0}$ の定義は式 (III) と同じである。】で表わす事ができる。

【0096】上記式 (III) (式 (III) - 1 ~ 4 を含む) において、 $R^{1'}$ は水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のシクロアルキル基、シクロアルキルアルキル基、アリール基またはアラルキル基である。 $R^{1'}$ の定義も $R^{1'}$ の定義と同様である。 $R^{1'}$ は水素原子または炭素数 6 ~ 20 のアリール基である。 $R^{1'}$ 、 $R^{1'}$ はおよび $R^{1'}$ の定義における上記各基の具体例とし

ては式 (II) について例示したものと同一ものを挙げる
ことができる。

【0097】式 (III) - 1 で表わされる化合物として
は、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド

(TMAH)、エチルトリメチルアンモニウムヒドロキ
シド、ジエチルジメチルアンモニウムヒドロキシド、テ
トラエチルアンモニウムヒドロキシド、プロピルトルメ
チルアンモニウムヒドロキシド、ブチルトリメチルアン
モニウムヒドロキシド、ジブチルジエチルアンモニウム
ヒドロキシド、トリブチルプロピルアンモニウムヒドロ
キシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、ジメ
チルエチルベンチルアンモニウムヒドロキシド、ヘキシ
ルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘキシルトリ
エチルアンモニウムヒドロキシド、ヘキシルトリブチル
アンモニウムヒドロキシド、ジヘキシルジメチルアンモ
ニウムヒドロキシド、ノニルトリプロピルアンモニウム
ヒドロキシド、ノニルジエチルベンチルアンモニウムヒ
ドロキシド、デシルトリメチルアンモニウムヒドロキシ
ド、テトラキス (デシル) アンモニウムヒドロキシド、
テトラデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、テ
トラデシルジメチルエチルアンモニウムヒドロキシド、
テトラデシルジエチルブチルアンモニウムヒドロキシ
ド、ビス (テトラデシル) ジメチルアンモニウムヒドロ
キシド、ビス (テトラデシル) エチルノニルアンモニウ
ムヒドロキシド、トリス (テトラデシル) メチルアンモ
ニウムヒドロキシド、トリス (テトラデシル) プロピル
アンモニウムヒドロキシド、トリス (テトラデシル) ノ
ニルアンモニウムヒドロキシド、テトラキス (テトラデ
シル) アンモニウムヒドロキシド、ヘキサデシルトリメ
チルアンモニウムヒドロキシド、ヘキサデシルトリプロ
ピルアンモニウムヒドロキシド、ビス (ヘキサデシル)
ジエチルアンモニウムヒドロキシド、ヘキサデシルトリ
ブチルアンモニウムヒドロキシド、ヘキサデシルジメチ
ルヘキシルアンモニウムヒドロキシド、ビス (ヘキサデ
シル) ジメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラキス
(ヘキサデシル) アンモニウムヒドロキシド；シクロヘ
キシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、シクロペ
ンチルトリブチルアンモニウムヒドロキシド、ビス (シ
クロヘキシル) メチルエチルアンモニウムヒドロキシ
ド、トリス (シクロペンチル) メチルアンモニウムヒド
ロキシド、テトラキス (シクロヘキシル) アンモニウム
ヒドロキシド；フェニルトリメチルアンモニウムヒドロ
キシド、フェニルジメチルエチルアンモニウムヒドロキ
シド、フェニルノニルデシルメチルアンモニウムヒドロ
キシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシ
ド、ベンジルジメチルプロピルアンモニウムヒドロキシ
ド、p-トリルトリエチルアンモニウムヒドロキシド、
m-キシリルトリプロピルアンモニウムヒドロキシド、
ジフェニルジメチルアンモニウムヒドロキシド、フェニ
ルノニルジメチルアンモニウムヒドロキシド、1-ナフ

チルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、p-ピフェ
ニルトリエチルアンモニウムヒドロキシド、2-ナフチ
ルトリプロピルアンモニウムヒドロキシド、フェニルシ
クロヘキシルジメチルアンモニウムヒドロキシド、フェ
ニル2-ナフチルジエチルアンモニウムヒドロキシド；
テトラメチルアンモニウムメトキシド、テトラメチルア
ンモニウムエトキシド、テトラメチルアンモニウムn-
プロポキシド、テトラメチルアンモニウムi-プロポキ
シド、テトラメチルアンモニウムn-ブトキシド、テト
ラメチルアンモニウムフェノキシド、テトラエチルアン
モニウムメトキシド、テトラエチルアンモニウムエトキ
シド、エチルトリメチルアンモニウムメトキシド、エチ
ルトリメチルアンモニウムエトキシド、テトラn-プロ
ピルアンモニウムメトキシド、テトラn-プロピルアン
モニウムエトキシド、テトラブチルアンモニウムメトキ
シド、テトラブチルアンモニウムエトキシド、テトラブ
チルアンモニウムi-プロポキシド、トリn-ブチルエ
チルアンモニウムメトキシド、テトラヘキシルアンモニ
ウムエトキシド、テトラヘキシルアンモニウムイソプロ
ポキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムメトキシ
ド、ベンジルトリメチルアンモニウムエトキシドおよび
ベンジルトリエチルアンモニウムメトキシドを挙げるこ
とができる。

【0098】これらのうち、 R^1 (CH_3)、 NOH で
表わされる化合物は触媒活性が高く好ましい。

【0099】式 (III) - 2 で表わされる化合物として
は、例えばテトラメチルアンモニウムアセテート、テト
ラメチルアンモニウムヘキサカルボキシレート、テト
ラメチルアンモニウムノナンカルボキシレート、テトラ
メチルアンモニウムヘキサデカンカルボキシレート、テ
トラメチルアンモニウムシクロヘキサカルボキシレー
ト、テトラメチルアンモニウムベンゼンカルボキシレー
ト、テトラメチルアンモニウム2-ナフタレンカルボキ
シレート、エチルトリメチルアンモニウムエタンカルボ
キシレート、ジメチルジエチルアンモニウムブタンカル
ボキシレート、テトラエチルアンモニウムオクタンカル
ボキシレート、プロピルトリエチルアンモニウムテトラ
デカンカルボキシレート、ジブチルジエチルアンモニウ
ム1-ナフタレンカルボキシレート、トリブチルプロピ
ルアンモニウムシクロペンタンカルボキシレート、テト
ラブチルアンモニウムアセテート、テトラブチルアンモ
ニウムベンゼンカルボキシレート、ベンチルジメチルエ
チルアンモニウムブタンカルボキシレート、ヘキシルト
リメチルアンモニウムオレート、ヘキシルトリメチルア
ンモニウムヘキサデカンカルボキシレート、ヘキシルト
リエチルアンモニウムシクロヘキサカルボキシレー
ト、ヘキシルトリブチルアンモニウムエタンカルボキシ
レート、ジヘキシルジメチルアンモニウムヘキサカル
ボキシレート、ビス (ノニルトリプロアンモニウム) サ
クシネート、ビス (ノニルジエチルベンチルアンモニウ

ム) アジベート、ビス (デシルトリメチルアンモニウム) テレフタレート、テトラキス (デシル) アンモニウムシクロヘキサンカルボキシレート、テトラデシルトリメチルアンモニウムテトラデカンカルボキシレート、テトラデシルジメチルエチルアンモニウムP-ードデシルベンゼンカルボキシレート、テトラデシルジエチルブチルアンモニウムアセテート、ビス (テトラデシル) ジメチルアンモニウムペンタンカルボキシレート、ビス (テトラデシル) エチルノニルアンモニウムデカンカルボキシレート、トリス (テトラデシル) メチルアンモニウムオクタデカンカルボキシレート、テトラキス (テトラデシル) アンモニウムアセテート、テトラキス (テトラデシル) アンモニウムホーメイト、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムシクロヘキサンカルボキシレート、ヘキサデシルトリメチルアンモニウム1-ピリジンカルボキシレート、ヘキサデシルトリブチルアンモニウム2-ピリジンカルボキシレート、ビス (ヘキサデシル) ジエチルアンモニウム4-クロルベンゼンカルボキシレート、ヘキサデシルトリブチルアンモニウム2, 4-シブチルベンゼンカルボキシレート、ヘキサデシルジメチルヘキシルアンモニウム6-メチル2-ナフタレンカルボキシレート、ビス (ヘキサデシル) ジメチルアンモニウムキノリンカルボキシレート、テトラキス (ヘキサデシル) アンモニウムアセテート、シクロヘキシルトリメチルアンモニウムホーメイト、シクロペンチルトリブチルアンモニウムブタンカルボキシレート、ビス (シクロヘキシル) メチルエチルアンモニウムオクタンカルボキシレート、トリス (シクロペンチル) メチルアンモニウムドデカンカルボキシレート、テトラキス (シクロヘキシル) アンモニウムシクロヘキサンカルボキシレート、フェニルトリメチルアンモニウムホーメイト、フェニルトリメチルアンモニウムアセテート、フェニルトリメチルアンモニウムデカンカルボキシレート、フェニルトリメチルアンモニウムヘキサデカンカルボキシレート、フェニルトリメチルアンモニウムベンゼンカルボキシレート、フェニルトリメチルアンモニウム1-ピリジンカルボキシレート、フェニルジメチルエチルアンモニウム2-ナフタレンカルボキシレート、フェニルノニルデシルメチルアンモニウムベンゼンカルボキシレート、ベンジルトリメチルアンモニウムヘキサデカンカルボキシレート、ベンジルジメチルプロピルアンモニウムオクタンカルボキシレート、p-トリルトリエチルアンモニウムアセテート、m-キシリルトリプロピルアンモニウムペンタンカルボキシレート、ビス (ジフェニルジメチルアンモニウム) フマレート、ビス (フェニルノニルジメチルアンモニウム) オキサレート、トリス (1-ナフチルトリメチルアンモニウム) トリメリテート、p-ビフェニルトリエチルアンモニウムアセテート、2-ナフチルトリプロピルアンモニウムシクロブタンカルボキシレートおよびフェニルシクロヘキシルジメチルアンモニウムデカンカ

ルボキシレートを挙げることができる。

【0100】式 (III) - 2 で表わされる上記化合物は触媒活性が高くしかも安定性が大きいので取扱い易く、好ましい。

【0101】式 (III) - 3 で表わされる化合物としては、例えばテトラメチルアンモニウムボロヒドリド、エチルトリメチルアンモニウムボロヒドリド、ジメチルジエチルアンモニウムボロヒドリド、テトラエチルアンモニウムボロヒドリド、ブチルトリメチルアンモニウムボロヒドリド、ジブチルジエチルアンモニウムボロヒドリド、テトラブチルアンモニウムボロヒドリド、ヘキシルトリメチルアンモニウムボロヒドリド、ヘキシルトリエチルアンモニウムボロヒドリド、ヘキシルトリブチルアンモニウムボロヒドリド、ジヘキシルジメチルアンモニウムボロヒドリド、ノニルトリプロピルアンモニウムボロヒドリド、ノニルジエチルペンチルアンモニウムボロヒドリド、デシルトリメチルアンモニウムボロヒドリド、テトラキス (デシル) アンモニウムボロヒドリド、テトラデシルトリメチルアンモニウムボロヒドリド、テトラデシルジメチルアンモニウムボロヒドリド、テトラデシルジエチルブチルアンモニウムボロヒドリド、ビス (テトラデシル) ジメチルアンモニウムボロヒドリド、ビス (テトラデシル) エチルノニルアンモニウム、トリス (テトラデシル) メチルアンモニウムボロヒドリド、トリス (テトラデシル) プロピルアンモニウムボロヒドリド、トリス (テトラデシル) ノニルアンモニウムボロヒドリド、テトラキス (テトラデシル) アンモニウムボロヒドリド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムボロヒドリド、ヘキサデシルトリプロピルアンモニウムボロヒドリド、ビス (ヘキサデシル) ジエチルアンモニウムボロヒドリド、ヘキサデシルトリブチルアンモニウムボロヒドリド、ヘキサデシルジメチルヘキシルアンモニウムボロヒドリド、ビス (ヘキサデシル) ジメチルアンモニウムボロヒドリド、テトラキス (ヘキサデシル) アンモニウムボロヒドリド、シクロヘキシルトリブチルアンモニウムボロヒドリド、シクロペンチルトリブチルアンモニウムボロヒドリド、ビス (シクロヘキシル) メチルエチルアンモニウムボロヒドリド、トリス (シクロペンチル) エチルアンモニウムボロヒドリド、テトラキス (シクロヘキシル) アンモニウムボロヒドリド、フェニルトリメチルアンモニウムボロヒドリド、フェニルジメチルエチルアンモニウムボロヒドリド、フェニルノニルデシルメチルアンモニウムボロヒドリド、ベンジルトリメチルアンモニウムボロヒドリド、ベンジルジメチルプロピルアンモニウムボロヒドリド、p-トリルトリエチルアンモニウムボロヒドリド、m-キシリルトリプロピルアンモニウムボロヒドリド、ジフェニルジメチルアンモニウムボロヒドリド、フェニルノニルジメチルアンモニウムボロヒドリド、1-ナフチルトリメチルアンモ

ニウムボロヒドリド、p-ビフェニルトリエチルアンモニウムボロヒドリド、2-ナフチルトリプロピルアンモニウムボロヒドリド、フェニルシクロヘキシルジメチルアンモニウムボロヒドリド、フェニル2-ナフチルジエチルアンモニウムボロヒドリド；テトラメチルアンモニウムテトラフェニルボレート、テトラメチルアンモニウムトリフェニルベンジルボレート、テトラエチルアンモニウムテトラフェニルボレート、テトラエチルアンモニウムトリフェニルベンジルボレート、トリエチルメチルアンモニウムテトラフェニルボレート、ジメチルジエチルアンモニウムテトラフェニルボレート、テトラn-プロピルアンモニウムテトラフェニルボレート、テトラn-ブチルアンモニウムテトラフェニルボレート、テトラn-プロピルアンモニウムジベンジルジフェニルボレート、トリn-プロピルメチルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリn-ブチルエチルアンモニウムテトラフェニルボレート、テトラn-ヘキシルアンモニウムテトラフェニルボレート、シクロヘキシルトリメチルアンモニウムテトラフェニルボレート、シクロヘキシルトリエチルアンモニウムテトラフェニルボレートおよびフェニルトリメチルアンモニウムテトラフェニルボレートを挙げる事ができる。

【0102】これらのうち、テトラメチルアンモニウムテトラフェニルボレート、テトラフェニルアンモニウムテトラフェニルボレートが好ましい。

【0103】式(III)-4で表わされる化合物としては、例えばテトラメチルアンモニウムフロリド、エチルトリメチルアンモニウムフロリド、ジエチルジメチルアンモニウムフロリド、テトラエチルアンモニウムフロリド、n-プロピルトリエチルアンモニウムフロリド、n-ブチルトリメチルアンモニウムフロリド、テトラn-ブチルアンモニウムフロリド、ヘキシルトリメチルアンモニウムフロリド、ヘキシルトリエチルアンモニウムフロリド、デシルトリメチルアンモニウムフロリド、シクロヘキシルトリメチルアンモニウムフロリド、シクロペンチルトリメチルアンモニウムフロリド、シクロヘキシルトリブチルアンモニウムフロリド、ビス(シクロヘキシル)ジメチルアンモニウムフロリド、テトラキス(シクロヘキシル)アンモニウムフロリド、フェニルトリメチルアンモニウムフロリド、フェニルトリエチルアンモニウムフロリド、フェニルジメチルエチルアンモニウムフロリド、ベンジルトリメチルアンモニウムフロリド、m-キシリルトリメチルアンモニウムフロリド、1-ナフチルトリメチルアンモニウムフロリドおよび2-ナフチルトリメチルアンモニウムフロリドを挙げる事ができる。

【0104】含窒素塩基性化合物を、周期律表第14族の金属元素を含む前記重縮合触媒と一緒に用いずに単独で重縮合触媒として用いた場合には、ポリカーボネートの重縮合温度が200℃特に250℃を超えたときに、

重縮合触媒活性が急激に低下するのが普通であるが、本発明における触媒系では含窒素塩基性化合物の存在は触媒活性を著しく向上させる。

【0105】上記含窒素塩基性化合物は、含窒素塩基性化合物中のアンモニウム窒素原子が芳香族ジヒドロキシ化合物1モルと当り $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ 当量となる割合で用いるのが好ましい。より好ましい割合は同じ基準に対し $2 \times 10^{-5} \sim 7 \times 10^{-4}$ 当量となる割合である。特に好ましい割合は同じ基準に対し $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4}$ 当量となる割合である。

【0106】本発明方法において、重縮合触媒、共触媒および助触媒は、重縮合反応系中に一緒にあるいは個別に、好ましくは重縮合開始前に添加される。また、これらの触媒、共触媒および助触媒は、そのままあるいは不活性媒体に溶解もしくは懸濁された状態で添加することができる。溶液もしくは懸濁液は、好ましくは、これらの触媒等を固形分として、30重量%以下、さらに好ましくは20重量%以下で含有するのが望ましい。

【0107】さらに、これらの溶液または懸濁液中に溶存する酸素濃度は100ppm以下が好ましく、さらに好ましくは50ppm以下、よりさらに好ましくは10ppm以下が好ましい。この範囲を越えると溶存酸素の影響により着色あるいは分岐成分が生成しやすい。

【0108】また本発明においては、重合開始前、重合途中、重合終了後のうち少なくとも1回以上溶融状態で各種の安定剤を加えることが好ましい。該安定剤としてはイオウ含有酸性化合物および／または該酸性化合物から形成される誘導体、フェノール系安定剤、チオエーテル系安定剤、リン系安定剤、ヒンダードアミン系安定剤、エポキシ化合物、サリチル酸系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤等を挙げる事ができる。

【0109】イオウ含有酸性化合物および／または該酸性化合物から形成される誘導体としては、例えば亜硫酸、硫酸、スルフィン酸系化合物、スルホン酸系化合物およびこれらの誘導体を挙げる事ができる。硫酸誘導体としては、例えば、ジエチル硫酸、ジプロピル硫酸、ジブチル硫酸、ジエチル亜硫酸、ドデシル硫酸ナトリウム、ヘキサデシル硫酸ナトリウム、ブチル硫酸ジメチルブチルトリデシルアンモニウム、エチル硫酸ジメチルエチルヘキサデシルアンモニウム、メチル硫酸トリメチルデシルアンモニウムなどを挙げる事ができる。

【0110】スルフィン酸系化合物としては、例えば、トルエンスルフィン酸、ナフタレンスルフィン酸などを挙げる事ができる。スルホン酸系化合物およびこの誘導体としては、例えば、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸などのスルホン酸；ベンゼンスルホン酸メチル、ベンゼンスルホン酸エチル、ベンゼンスルホン酸ブチル、ベンゼンスルホン酸オクチル、ベンゼンスルホン酸フェニル、p-トルエンスルホン酸メチル、p-

トルエンスルホン酸エチル、p-トルエンスルホン酸ブチル、p-トルエンスルホン酸オクチル、p-トルエンスルホン酸フェニルなどのスルホン酸エステル；およびp-トルエンスルホン酸アンモニウム、p-トルエンスルホン酸テトラブチルホスホニウム、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラフェニルホスホニウムなどのスルホン酸塩を挙げることができる。

【0111】これらの化合物は、単独で、あるいは組合わせて用いることができる。これらのうち、pKa値が3以下であるイオウ含有酸性化合物および該酸性化合物から形成される誘導体であってスルホン酸系化合物およびこの誘導体が好ましく用いられ、特にベンゼンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸ブチル、p-トルエンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸エチル、p-トルエンスルホン酸ブチル、ドデシル硫酸ナトリウム、メチル硫酸トリメチル、ヘキサデシルアンモニウム、p-トルエンスルホン酸テトラブチルホスホニウム、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラフェニルホスホニウムが好ましく用いられる。

【0112】フェノール系安定剤としては、例えば、n-オクタデシル-3-(4-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)プロピオネート、テトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、ジステアリル(4-ヒドロキシ-3-メチル-5-tert-ブチル)ベンジルマロネート、4-ヒドロキシメチル-2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール等があげられる。これらは単独で用いても2種以上混合して用いてもよい。

【0113】チオエーテル系安定剤としては、例えば、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ジミリスチル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジトリデシル-3, 3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリトール-テトラキス-(β-ラウリル-チオプロピオネート)等が挙げられる。これらは単独で用いても2種以上混合して用いてもよい。

【0114】また、リン系安定剤としては、例えば、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリチルジホスファイト、ジフェニルデシルホスファイト、フェニルイソオクチルホスファイト、2-エチルヘキシルジフェニルホスファイト等のアリールアルキルホスファイト；トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジステアリルペンタエリスリチルジホスファイト、トリス(2-クロロエチル)ホスファイト、トリス(2, 3-ジクロロプロピル)ホスファイト等のトリアルキルホスファイト；トリシクロヘキシルホスファイト等のトリシクロアルキルホスファイト；トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト、トリス(エ

チルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(ヒドロキシフェニル)ホスファイト等のトリアリールホスファイト；トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクタデシルホスフェート、ジステアリルペンタエリスリチルホスフェート、トリス(2-クロロエチル)ホスフェート等のトリアルキルホスフェート；トリシクロヘキシルホスフェート等のトリシクロアルキルホスフェート；トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリス(ノニルフェニル)ホスフェート、2-エチルフェニルジフェニルホスフェート等のトリアリールホスフェート等が挙げられる。これらは単独で用いても2種以上混合して用いてもよい。

【0115】またヒンダードアミン系安定剤としては、例えば、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、8-ベンジル-7, 7, 9, 9-テトラメチル-3-オクチル-1, 2, 3-トリアザスピロ[4, 5]ウンデカン-2, 4-ジオン、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレートなどが挙げられる。これらは単独で用いても2種以上混合して用いてもよい。

【0116】本発明では、安定剤として、エポキシ化合物を使用することができる。かかるエポキシ化合物として、1分子中にエポキシ基を1個以上有する化合物が好ましく用いられる。

【0117】このようなエポキシ化合物として、具体的には、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、フェニルグリシジルエーテル、tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルエチレンオキシド、シクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-6'-メチルシロヘキシルカルボキシレート、ビスフェノール-Aジグリシジルエーテル、フタル酸のジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸のジグリシジルエステル、ビス-エポキシジシクロペンタジエニルエーテル、ビス-エポキシエチレングリコール、ビス-エポキシシクロヘキシルアジペート、ブタジエンジエポキシド、テトラフェニルエチレンエポキシド、エポキシ化ポリブタジエン、3, 4-ジメチル-1, 2-エポキシシクロヘキサン、3, 5-ジメチル-1, 2-エポキシシクロヘキサン、3-メチル-5-tert-ブチル-1, 2-エポキシシクロヘキサン、などを挙げることができる。

【0118】サリチル酸系紫外線吸収剤としては、例えば、フェニルサリシレート、p-tert-ブチルフェニルサ

リシレートが挙げられる。ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、例えば2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノントリヒドレート、2-ヒドロキシ-4-n-オクチルオキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、4-ドデシロキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、ビス(5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル)メタン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸などが挙げられる。

【0119】ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、例えば2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-(3'', 4'', 5'', 6''-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-(2-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]などを挙げることができる。

【0120】シアノアクリレート系紫外線吸収剤としては、例えば2-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレートなどを挙げることができる。

【0121】これらの各種安定剤は、原料である上記芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して、 10^{-1} ~ 10^{-4} モル、好ましくは 10^{-1} ~ 10^{-2} モルの量で用いられる。

【0122】また本発明方法では、主成するポリカーボネートの末端封止剤として重縮合反応系に、好ましくは炭素数が10~40、より好ましくは炭素数15~40のフェノール類を、芳香族ジヒドロキシ化合物に対して好ましくは0.05~10モル%、より好ましくは0.5~7モル%、さらに好ましくは1~5モル%の量で用いられる。

【0123】炭素数10~40のフェノール類としては、例えばo-n-ブチルフェノール、p-シクロヘキシルフェノール、o-フェニルフェノール、m-イソブチルフェノール、m-n-ニルフェノール、p-tert-

ブチルフェノール、o-m-ペンチルフェノール、p-クミルフェノール、p-n-ペンチルフェノール、o-ナフチルフェノール、p-n-ペンチルフェノール、m-n-ヘキシルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール、2, 4-ジ-tert-ブチルフェノール、3, 5-ジ-tert-ブチルフェノール、2, 6-ジクミルフェノール、3, 5-ジクミルフェノール、2, 2, 2-トリメチル-4-(ヒドロキシフェニル)クロマン等のモノヒドロキシクロマン誘導体などの1価のフェノールが用いられる。

【0124】本発明方法において、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとの重縮合反応は、従来知られている重縮合反応条件と同様な条件下で行うことができる。

【0125】具体的には、第一段目の反応を80~250℃、好ましくは100~230℃、さらに好ましくは120~190℃の温度で、0.5~5時間、好ましくは1~4時間、さらに好ましくは1.5~3時間、減圧下、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとを反応させる。次いで反応系の真空度を高めながら反応温度を高めて、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとの反応を行ない、最終的には5mmHg以下、好ましくは1mmHg以下の減圧下で、240~320℃で芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとの重縮合反応を行なう。

【0126】上記のような重縮合反応は、連続式で行なってもよく、バッチ式で行なってもよい。また上記の反応を行なうに際して用いられる反応装置は、槽型であっても管型であっても塔型であってもよい。

【0127】上記のようにして得られる反応生成物であるポリカーボネートは、通常、20℃中で測定した固有粘度(メチレンクロライド液)が好ましくは0.1~1.0、より好ましくは0.2~0.8のものである。

【0128】本発明では上記のようにして得られるポリカーボネートに本発明の目的を損なわない範囲で、さらに、離型剤、着色剤、帯電防止剤、滑剤、防曇剤、天然油、合成油、ワックス、有機系充填剤、無機系充填剤などを添加することができる。

【0129】本発明によればポリマー色調が良好で副反応が抑制され、高重合化した場合も分岐反応に起因する不溶物、異物の生成が少ないポリカーボネートが製造できる。また成型加工時にも分岐反応その他の副反応が抑制され、装置内でのやけ、着色、不溶化、異物の生成、分子量の低下を低いレベルに抑えたポリカーボネートを得ることができる。

【0130】さらに、本発明方法によれば、上記の如き高品質のポリカーボネートを効率よく従って高い生産性で製造することができる。また、本発明方法によれば、重合装置を長時間洗浄することなく、繰返し使用しても、上記の如き高品質のポリカーボネートを製造し続けるこ

10

20

30

40

50

とができるため、本発明方法はポリカーボネートを工業的に製造する方法として非常に有利である。

【0131】上記の如き、本発明方法の利点は、基本的には、本発明方法において用いられる本発明者が見出した前記重縮合触媒、それと助触媒との組合せ、さらにはそれらと共触媒との組合せによって達成される。

【0132】それゆえ、本発明によれば、(a) 周期率表第14族の金属元素のアート錯体のアルカリ金属塩および(b) 同金属元素のオキソ酸のアルカリ金属塩よりなる群から選ばれる少なくとも1種のアルカリ金属塩、ここで周期率表第14族の上記金属元素はケイ素、ゲルマニウム、スズおよび鉛よりなる群から選ばれる。からなるポリカーボネートの重縮合触媒；この重縮合触媒と周期率表第14族の金属化合物のオキソ酸および同金属元素の酸化物よりなる群から選ばれる少くとも1種の助触媒の組合せからなる触媒；および上記重縮合触媒あるいは上記重縮合触媒と助触媒の組合せと共触媒としての含窒素塩基性化合物との組合せからなる触媒が同様に提供される。

【0133】

【発明の効果】本発明によれば、熔融重合法により、着色がなく、しかも、分岐や不溶化物の少ない芳香族ポリカーボネートを製造することができる。すなわち、本発明によれば、成形加工時における分岐反応の如き副反応が抑制され、成形加工装置内でのやけ、着色、不溶化、異物の生成、分子量低下が抑えられた芳香族ポリカーボネートを製造することができる。

【0134】また、本発明によれば、芳香族ポリカーボネートを高い重合速度で生産性高く製造することができる。

【0135】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を説明する。なお、実施例中、部とあるのは特にことわらないかぎり重量部のことをいう。実施例に於て物性等の評価は次の方法に従って行なった。

【0136】(i) 固有粘度 $[\eta]$ ：塩化メチレン中20℃でウベローデ粘度計で測定した。

【0137】(ii) 濾過性及び異物生成：SUS316製の試験管中で、ポリマーを窒素気流下290℃で2.0時間処理した。得られたポリマーを粉砕し、5gを塩化メチレン100ml中に添加し超音波照射し溶解した。そのポリマー溶液を1ミクロンポアフィルターで0.5kg/cm²の加圧下濾過した。濾過性は、「良」…15分未満で濾過、「やや不良」…15~30分で濾過、「不良」…濾過時間が30分を越える、の3段階で評価した。フィルター上に残存した黑色異物は、「少」…10個未満、「中」…10~20個、「多」…20個を越えるの3段階で評価した。

【0138】(iii) ポリマー色調：L値及びb値：3mm厚の射出成形板をシリンダー温度300℃射出圧

力100kg/cm² 金型温度90℃で成型し、X、Y、Z値を日本電色工業製Color and Color Difference Meter ND-1001DPで透過法でL値及びb値を測定した。

【0139】(iv) ゲル評価

ポリマー10gをステンレス容器にとり、290℃/0.3~0.5mmHg/20時間の条件で熱処理後、塩化メチレン500~1000mlに溶解し不溶分を採集した。その不溶分の乾燥重量の溶解前のサンプルの重量に対する重量%で表す。

【0140】(v) 重合活性：固有粘度 $[\eta]$ が0.45になる重合時間(t)を測定した。生産性は、24時間/t(時間)で表す。

【0141】【実施例1~38】ビスフェノールA 228部、ジフェニルカーボネート225部および表1~13に示す種類、量の触媒を攪拌装置、蒸留器および減圧装置を備えた反応槽(容量100リットル)に仕込み窒素置換をした後、140℃で溶解した。30分間攪拌後、内温を180℃に昇温し、徐々に減圧し100mmHgで30分間反応させ生成するフェノールを溜去した。さらに200℃に昇温しつつ徐々に減圧し50mmHgで30分間フェノールを溜出しつつ反応させエステル交換反応を行った。

【0142】次いで、反応液を第2の反応槽へ移し、220℃、30mmHgまで徐々に昇温、減圧し、同温同圧で30分、さらに240℃で10mmHg、260℃で1mmHg、270℃で1mmHg以下にまで上記と同じ手順で昇温、減圧をくりかえし反応を続行した。

【0143】次に270℃で1mmHgで攪拌動力を測定しつつ適宜サンプリングして重合を行ない $[\eta]=0.45$ になる重合時間を求め、最終的に $[\eta]=0.5$ になるまで重縮合を行ないポリカーボネート樹脂を製造した。

【0144】これらポリカーボネート樹脂の物性を表1~13に記す。表中、(*1)は、1モルのBPAに対するアルカリ金属のモル当量で表す。(*2)は、1モルのBPAに対する第14族元素のモル当量で表す。

(*3)は、1モルのBPAに対するアルカリ金属のモル当量で表す。(*4)は、1モルのBPAに対する含窒素塩基性化合物のモル当量で表す。なお、(*1)~(*4)は表2~14においても同じ意味である。

【0145】なお、実施例10、11、12、25及び26においては、第14族元素化合物成分とアルカリ金属化合物をあらかじめ、常温で混合し触媒を調製した後、反応槽に加えた。一方、実施例13、14、27及び28においては、第14族元素化合物成分とアルカリ金属化合物とを別々に反応槽中に加え、反応槽中で触媒を調製した。

【0146】【実施例39】ビスフェノールA 228部、ジフェニルカーボネート 181.9部及びジフェ

10

20

30

40

50

ニルイソフタレート 95.4部を表14に記載の触媒とともに実施例1記載の反応槽に仕込み窒素置換した後150℃で溶解した。30分間、攪拌後徐々に減圧し100mmHgとし、同圧で30分反応せしめた。さらに同圧下、内温を徐々に180℃に昇温した。同温同圧で1時間反応せしめた。さらに減圧度を徐々に高めつつ、内温も徐々に昇温し30mmHg、200℃に到達せしめた。同温、同圧で1時間フェノールを溜出せしめ、エ

ステル交換反応をおこなった。

【0147】得られた反応生成物を隣接する同様形式の重合槽に送液し、実施例1と同様の条件で重縮合、反応を $\eta=0.5$ になるまで継続した。重合活性及び得られたポリマーの物性を表14に示す。

【0148】

【表1】

項 目	実施例番号	1	2	3
第II族元素成分	種 類	メタゲルマニウム酸ナトリウム <Na ₂ GeO ₃ >	酸性ジメタゲルマニウム酸ナトリウム <NaH ₃ Ge ₂ O ₆ >	ペンタゲルマニウム酸ナトリウム <Na ₂ Ge ₅ O ₁₁ >
	量 (g)/(tAIPA) ^{#1}	4.2×10 ⁻⁴ /5×10 ⁻⁶	1.3×10 ⁻³ /5×10 ⁻⁶	1.5×10 ⁻³ /5×10 ⁻⁶
アルカリ化合物	種 類	—	—	—
	量 (g)/(tAIPA) ^{#2}	—	—	—
白金	種 類	—	—	—
	量 (g)/(tAIPA) ^{#3}	—	—	—
含窒素化合物基	種 類	—	—	—
	量 (g)/(tAIPA) ^{#4}	—	—	—
ポリマー物性	ポリマー色調	L 値 67	68	68
		b 値 1.5	1.5	1.5
重合性	重合性	良	良	良
	異色異物	少	少	少
重合活性	ゲル評価 (重量%)	20	21	24
	重合時間 (時間)	7	7	8
重合性	生産性 (-)	3	3	3

【0149】

【表2】

項 目		実施例番号	4	5	6
第 II 族元素成分	種 類	メタゲルマニウム酸ナトリウム <Na ₂ GeO ₃ >	オルトゲルマニウム酸三ナトリウム <(NaO) ₃ GeOH>	オルトゲルマニウム酸三ナトリウム <(NaO) ₃ GeOH>	オルトゲルマニウム酸三ナトリウム <(NaO) ₃ GeOH>
	量 (部)/(tA型/tABPA) ^{#1}	4. 2×10 ⁻⁴ /5×10 ⁻⁶	3. 4×10 ⁻⁴ /5×10 ⁻⁶	3. 4×10 ⁻⁴ /5×10 ⁻⁶	3. 4×10 ⁻⁴ /5×10 ⁻⁶
	種 類	—	—	—	—
アル化合物	種 類	—	—	—	—
	量 (部)/(tA型/tABPA) ^{#2}	—	—	—	—
	種 類	—	—	—	—
合性窒素化合物	種 類	—	—	—	—
	量 (部)/(tA型/tABPA) ^{#3}	—	—	—	—
	種 類	—	—	—	—
ポリマー物性	種 類	—	—	—	—
	量 (部)/(tA型/tABPA) ^{#4}	9. 1×10 ⁻³ /1×10 ⁻⁴	9. 1×10 ⁻³ /1×10 ⁻⁴	9. 1×10 ⁻³ /1×10 ⁻⁴	9. 1×10 ⁻³ /1×10 ⁻⁴
	種 類	—	—	—	—
重合活性	種 類	—	—	—	—
	量 (部)/(tA型/tABPA) ^{#5}	—	—	—	—
	種 類	—	—	—	—
重合時間 (時間)	種 類	—	—	—	—
	量 (部)/(tA型/tABPA) ^{#6}	—	—	—	—
	種 類	—	—	—	—
生産性 (-)	種 類	—	—	—	—
	量 (部)/(tA型/tABPA) ^{#7}	—	—	—	—
	種 類	—	—	—	—

項目	実施例番号		7	8	9
	種 類	種 類	メタゲルマニウム酸ナトリウム <Na ₂ GeO ₃ >	ジゲルマニウム酸ナトリウム <Na ₂ Ge ₂ O ₅ >	ペンタゲルマニウム酸シナトリウム <Na ₂ Ge ₅ O ₁₁ >
第 14 族 元素 成分	重 値 / ((重量 / (重量))) ^{*1}		4. 2 × 10 ⁻⁴ / 5 × 10 ⁻⁶	7. 6 × 10 ⁻⁴ / 5 × 10 ⁻⁶	1. 5 × 10 ⁻³ / 5 × 10 ⁻⁵
	種 類	種 類	二酸化ゲルマニウム <GeO ₂ >	二酸化ゲルマニウム <GeO ₂ >	酸化第二スズ <SnO ₂ >
	重 値 / ((重量 / (重量))) ^{*2}		1. 0 × 10 ⁻² / 1 × 10 ⁻⁴	1 × 10 ⁻² / 1 × 10 ⁻⁴	4. 5 × 10 ⁻³ / 3 × 10 ⁻⁵
	種 類	種 類	—	—	—
アルカリ化合物	重 値 / ((重量 / (重量))) ^{*3}		—	—	—
	種 類	種 類	TMAH	—	TMAH
	重 値 / ((重量 / (重量))) ^{*4}		9. 1 × 10 ⁻³ / 1 × 10 ⁻⁴	—	9. 1 × 10 ⁻³ / 1 × 10 ⁻⁵
	種 類	種 類	68	68	68
ポリマー物性	ポリマー色調	L 値	68	68	68
		b 値	1. 4	1. 4	1. 4
	透過性		良	良	良
	異色異物		少	少	少
重 合 活 性	ゲル解値 (重量%)		9	8	7
	重合時間 (時間)		5. 5	5. 5	6
	生産性 (—)		4	4	4

項目		実施例番号	10	11	12
触媒	第14族元素成分	種類	—	—	—
		量 (g) / (g _{SiO₂} / (g _{SiO₂} + g _{Al₂O₃})) ^{*1}	—	—	—
		種類	二酸化ゲルマニウム <GeO ₂ >	二酸化ゲルマニウム <GeO ₂ >	一酸化ゲルマニウム <GeO>
		量 (g) / (g _{SiO₂} / (g _{SiO₂} + g _{Al₂O₃})) ^{*2}	1×10 ⁻² / 1×10 ⁻⁴	1×10 ⁻³ / 1×10 ⁻⁵	4.4×10 ⁻³ / 5×10 ⁻⁵
媒質	アルカリ化合物金	種類	水酸化ナトリウム <NaOH>	ステアリン酸ナトリウム <C ₁₇ H ₃₅ COONa>	水酸化ナトリウム <NaOH>
		量 (g) / (g _{SiO₂} / (g _{SiO₂} + g _{Al₂O₃})) ^{*3}	2×10 ⁻⁴ / 5×10 ⁻⁶	18×10 ⁻³ / 6×10 ⁻⁶	2×10 ⁻⁴ / 5×10 ⁻⁶
		種類	—	—	—
		量 (g) / (g _{SiO₂} / (g _{SiO₂} + g _{Al₂O₃})) ^{*4}	—	—	—
ポリマー物性	ポリマー色調	L 値	68	68	68
		b 値	1.4	1.5	1.5
	透明度		良	良	良
	異色異物		少	少	少
	ゲル評価 (重量%)		18	13	15
	重合活性	重合時間 (時間)	7	7	7
		生産性 (-)	3	3	3

項 目		13	14	15
触媒	種 類	—	—	ソジウムペンタメチルゲルマナート <NaGe(OMe) ₅ >
	量 (g) / (g _{モノマー} / (g _{モノマー}) ^{*1})	—	—	2. 5 × 10 ⁻⁴ / 1 × 10 ⁻⁶
	種 類	一酸化ゲルマニウム <GeO>	二酸化ゲルマニウム <GeO ₂ >	—
	量 (g) / (g _{モノマー} / (g _{モノマー}) ^{*2})	4. 4 × 10 ⁻³ / 5 × 10 ⁻⁵	1 × 10 ⁻² / 1 × 10 ⁻⁴	—
ア ル 化 合 成 金	種 類	水酸化ナトリウム <NaOH>	水酸化ナトリウム <NaOH>	—
	量 (g) / (g _{モノマー} / (g _{モノマー}) ^{*3})	2 × 10 ⁻⁴ / 5 × 10 ⁻⁶	2 × 10 ⁻⁴ / 5 × 10 ⁻⁶	—
	種 類	デシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド <C ₁₀ H ₂₁ NMe ₃ OH>	TMAH	ベンジルトリメチルアンモニウム ヒドロキシド <PhCH ₂ NMe ₃ OH>
	量 (g) / (g _{モノマー} / (g _{モノマー}) ^{*4})	1. 1 × 10 ⁻² / 5 × 10 ⁻⁵	9. 1 × 10 ⁻³ / 1 × 10 ⁻⁴	8. 4 × 10 ⁻³ / 5 × 10 ⁻⁵
ポリマー物性	ポリマー色調	L 値	68	68
		b 値	1. 5	1. 4
	濾過性	良	良	良
		少	少	少
	ゲル評価 (重量%)	8	7	12
		5	5	5
	重合活性	重合時間 (時間)	4	4
		生産性 (-)	—	—

項 目		16	17	18
第 14 族 元 素 成 分	種 類	ソジウムペンタメトキシゲルマナート <NaGe (OMe) ₅ >	通スズ酸水素ナトリウム <NaHSnO ₂ >	α-スズ酸ナトリウム三水合物 <Na ₂ SnO ₃ ・3H ₂ O>
	量 (g) / (t _{Si} Sn / t _{Al} PPN) ^{*1}	2.5×10 ⁻⁴ / 1×10 ⁻⁶	8.7×10 ⁻⁴ / 5×10 ⁻⁶	6.7×10 ⁻⁴ / 5×10 ⁻⁶
	種 類	二酸化ゲルマニウム <GeO ₂ >	—	—
	量 (g) / (t _{Si} Sn / t _{Al} PPN) ^{*2}	1×10 ⁻³ / 1×10 ⁻⁵	—	—
アルカリ化合物	種 類	—	—	—
	量 (g) / (t _{Si} Sn / t _{Al} PPN) ^{*3}	—	—	—
	種 類	ヘキサデシルトリメチルアルモンニウムヒドロキシド <C ₁₆ H ₃₃ NMe ₃ OH>	—	—
	量 (g) / (t _{Si} Sn / t _{Al} PPN) ^{*4}	9×10 ⁻³ / 3×10 ⁻⁵	—	—
ポリマー物性	ポリマー色調	L 値	67	66
		b 値	1.6	1.6
	濁濁性	良	良	良
		少	少	少
ゲル評価 (重量%)	11	27	26	
重 合 活 性	重合時間 (時間)	5	8	8
	生産性 (-)	4	3	3

項 目		実施例番号	19	20	21
触 媒	第II族元素成分	種 類	亜スズ酸水素ナトリウム <NaHSnO ₂ >	α-スズ酸ナトリウム <Na ₂ SnO ₃ >	β-スズ酸ナトリウム <Na ₂ Sn ₅ O ₁₁ ・2H ₂ O>
		量 (g) / (g) 3M / (g) 3M ^{※1}	8.7×10 ⁻⁴ / 5×10 ⁻⁶	3.2×10 ⁻⁴ / 3×10 ⁻⁶	1.3×10 ⁻³ / 3×10 ⁻⁶
	7属 ル化 カ合物 金	種 類	—	—	—
		量 (g) / (g) 3M / (g) 3M ^{※2}	—	—	—
重 合 活 性	合性 窒化 素合 成物 基	種 類	—	—	—
		量 (g) / (g) 3M / (g) 3M ^{※3}	—	—	—
	ポリマー色調	種 類	TMAH	TMAH	ベンジルトリメチルアンモニウム フロキシド PhCH ₂ NMe ₃ OH
		量 (g) / (g) 3M / (g) 3M ^{※4}	9.1×10 ⁻³ / 1×10 ⁻⁴	6.4×10 ⁻³ / 7×10 ⁻⁵	8.4×10 ⁻³ / 5×10 ⁻⁵
ポリマー物性	濾過性	L 値	66	66	66
		b 値	1.6	1.6	1.6
	異色異物	濾過性	良	良	良
		異色異物	少	少	少
重 合 活 性	ゲル評価 (重量%)	ゲル評価 (重量%)	22	20	21
		重合時間 (時間)	5.5	5.5	5.5
	重合性 (-)	重合性 (-)	4	4	4

【 0 1 5 6 】

項 目		実施例番号	22	23	24
融 媒	第 14 族 元 素 成 分	種 類	重スズ酸水素ナトリウム	パラスズ酸ナトリウム	メタスズ酸ナトリウム
		量 (g) / (g _{Sn} / (g _{BP})) ^{*1}	<NaHSnO ₂ > 8.7 × 10 ⁻⁴ / 5 × 10 ⁻⁶	<Na ₂ Sn ₅ O ₁₁ · 2H ₂ O> 1.3 × 10 ⁻³ / 3 × 10 ⁻⁶	<Na ₂ Sn ₆ O ₁₁ · 4H ₂ O> 1.3 × 10 ⁻³ / 3 × 10 ⁻⁶
		種 類	酸化第2スズ	一酸化ゲルマニウム	二酸化ゲルマニウム
		量 (g) / (g _{Sn} / (g _{BP})) ^{*1}	<SnO ₂ > 1.5 × 10 ⁻² / 1 × 10 ⁻⁴	<GeO> 3.5 × 10 ⁻³ / 4 × 10 ⁻⁵	<GeO ₂ > 1 × 10 ⁻² / 1 × 10 ⁻⁴
ポ リ マ ー 物 性	ア 属 ル 化 カ 合 リ 物 金	種 類	—	—	—
		量 (g) / (g _{Sn} / (g _{BP})) ^{*3}	—	—	—
	含 性 酸 化 素 合 成 物 基	種 類	フェニルトリメチルアンモニウム ヒドロキシド PhNMe ₃ OH	ペンジルトリメチルアンモニウム ヒドロキシド PhCH ₂ NMe ₃ OH	テトラエチルアンモニウムアセテ ート (C ₂ H ₅) ₄ NOOCOCH ₃
		量 (g) / (g _{Sn} / (g _{BP})) ^{*4}	1.5 × 10 ⁻² / 1 × 10 ⁻⁴	8.4 × 10 ⁻³ / 5 × 10 ⁻⁵	1.9 × 10 ⁻² / 1 × 10 ⁻⁴
ポ リ マ ー 物 性	ポ リ マ ー 色 調	L 値	67	67	67
		b 値	1.6	1.5	1.5
	融 通 性	種 類	良	良	良
		量 (g) / (g _{Sn} / (g _{BP})) ^{*4}	少	少	少
重 合 活 性	ゲル評価 (重量%)	種 類	13	10	10
		重合時間 (時間)	5	5.5	5.5
		生産性 (—)	4	4	4

40 【 発 明 】

項目		実施例番号	25	26	27
第14族元素成分	種 類		—	—	—
	量 (g) / (樹脂/100gPA) ^{*1}		—	—	$6.7 \times 10^{-3} / 1 \times 10^{-5}$
	種 類	酸化第1スズ <SnO>		酸化第2スズ <SnO ₂ >	酸化第3スズ <SnO>
	量 (g) / (樹脂/100gPA) ^{*2}	$6.7 \times 10^{-3} / 5 \times 10^{-5}$		$3.0 \times 10^{-3} / 2 \times 10^{-5}$	$6.7 \times 10^{-3} / 5 \times 10^{-5}$
アルカリ化合物	種 類	水酸化ナトリウム <NaOH>		安息香酸ナトリウム <PhCO ₂ Na>	水酸化ナトリウム <NaOH>
	量 (g) / (樹脂/100gPA) ^{*3}	$2 \times 10^{-2} / 5 \times 10^{-6}$		$1.8 \times 10^{-3} / 6 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-2} / 5 \times 10^{-6}$
	種 類	—	—	—	TMAH
	量 (g) / (樹脂/100gPA) ^{*4}	—	—	—	$9.1 \times 10^{-3} / 1 \times 10^{-4}$
ポリマー物性	ポリマー色調	L 値	67	67	67
		b 値	1.6	1.5	1.5
	透過性		良	良	良
			少	少	少
	ゲル評価 (重量%)		30	27	12
			7	7	5.5
重合活性	重合時間 (時間)		7	7	5.5
	生産性 (—)		3	3	4

項目		実施例番号	28	29	30
触媒	第14族元素成分	種 類	—	ソジウムトリメトキシタナート $<NaSn(OMe)_3>$	ソジウムペンタエトキシタナート $<NaSn(OEt)_5>$
		量(%) / (モル量/モルPPA) ^{*1}	—	$2.4 \times 10^{-3} / 1 \times 10^{-5}$	$3.7 \times 10^{-3} / 1 \times 10^{-5}$
		種 類	酸化第二スズ $<SnO_2>$	—	—
		量(%) / (モル量/モルPPA) ^{*2}	$3.0 \times 10^{-3} / 2 \times 10^{-5}$	—	—
媒質	アルカリ化合物	種 類	安息香酸ナトリウム $<PhCO_2Na>$	—	—
		量(%) / (モル量/モルPPA) ^{*3}	$4.3 \times 10^{-4} / 3 \times 10^{-6}$	—	—
		種 類	テトラメチルアンモニウムボロヒドロキシド $<(Me)_4NBH_4>$	—	—
		量(%) / (モル量/モルPPA) ^{*4}	$8.9 \times 10^{-3} / 1 \times 10^{-4}$	—	—
ポリマー物性	ポリマー色調	L 値	67	67	67
		b 値	1.5	1.6	1.6
	透明度	種 類	良	良	良
		量(%) / (モル量/モルPPA) ^{*5}	少	少	少
	ゲル評価 (重量%)	種 類	9	26	25
		量(%) / (モル量/モルPPA) ^{*6}	5.5	8	8
重合活性	重合時間 (時間)	種 類	4	3	3
		生産性 (-)	—	—	—

47

48

項 目	実施例番号		31	32	33
	種 類	種 類	31	32	33
第 14 族 元 素 成 分	種 類	種 類	オルトケイ酸四ナトリウム <Na ₄ SiO ₄ >	オルトゲルマニウム酸-ナトリウム <NaOGe(OH) ₃ >	α-スズ酸ナトリウム <Na ₂ SnO ₃ >
	量 (g) / (t ₀ 当量 / (t ₀ BPAN) ^{*1})	量 (g) / (t ₀ 当量 / (t ₀ BPAN) ^{*1})	9. 2×10 ⁻⁵ / 2×10 ⁻⁶	8. 1×10 ⁻⁴ / 5×10 ⁻⁶	1. 1×10 ⁻³ / 1. 0×10 ⁻⁵
	種 類	種 類	二酸化ゲルマニウム <GeO ₂ >	水酸化ゲルマニウム <Ge(OH) ₄ >	酸化第2スズ <SnO ₂ >
ア ン ー カ リ 金	種 類	種 類	6×10 ⁻⁴ / 1×10 ⁻⁵	1. 4×10 ⁻³ / 1×10 ⁻⁵	2. 3×10 ⁻³ / 1. 5×10 ⁻⁵
	種 類	種 類	—	—	—
	量 (g) / (t ₀ 当量 / (t ₀ BPAN) ^{*3})	量 (g) / (t ₀ 当量 / (t ₀ BPAN) ^{*3})	—	—	—
合 成 化 学 物 質	種 類	種 類	TMAH	TMAH	—
	種 類	種 類	9. 1×10 ⁻³ / 1×10 ⁻⁴	9. 1×10 ⁻³ / 1×10 ⁻⁴	—
	量 (g) / (t ₀ 当量 / (t ₀ BPAN) ^{*4})	量 (g) / (t ₀ 当量 / (t ₀ BPAN) ^{*4})	9. 1×10 ⁻³ / 1×10 ⁻⁴	9. 1×10 ⁻³ / 1×10 ⁻⁴	—
ポ リ マ ー 物 性	ポリマー色調	L 値	68	66	86
		b 値	1. 4	1. 9	1. 6
	透過性	透過性	良	良	良
重 合 活 性	異色異物	異色異物	少	少	少
		異色異物	20	4	7
	ゲル評価 (重量%)	ゲル評価 (重量%)	20	4	7
重 合 活 性	重合時間 (時間)	重合時間 (時間)	5. 5	5. 5	6
		生産性 (-)	4	4	4

[0 1 5 9]

40

[表 1 2]

項目		実施例番号	34	35	36
燐	第 14 族元素成分	種 類	メタケイ酸ナトリウム <Na ₂ SiO ₃ >	ソジウムトリメトキシタナート <NaSn(OMe) ₃ >	α-スズ酸ナトリウム <Na ₂ SnO ₃ >
		量 (g) / (g 燐) / (g PPA) ^{*1}	5.8 × 10 ⁻⁴ / 1.0 × 10 ⁻⁵	2.4 × 10 ⁻³ / 1.0 × 10 ⁻⁵	1.1 × 10 ⁻³ / 1.0 × 10 ⁻⁵
		種 類	—	—	酸化第二スズ <SnO ₂ >
炭	アロハ化合物 リ金	量 (g) / (g 燐) / (g PPA) ^{*2}	—	—	2.3 × 10 ⁻³ / 1.5 × 10 ⁻⁵
		種 類	—	—	—
		量 (g) / (g 燐) / (g PPA) ^{*3}	—	—	—
含性 炭化 素合 成物 基	種 類	種 類	TMAH	TMAH	TMAH
		量 (g) / (g 燐) / (g PPA) ^{*4}	9.1 × 10 ⁻³ / 1.0 × 10 ⁻⁴	9.1 × 10 ⁻³ / 1.0 × 10 ⁻⁴	9.1 × 10 ⁻³ / 1.0 × 10 ⁻⁴
		L 値	66	67	66
ポリマ ー物 性	ポリマー色調	b 値	1.7	1.7	1.5
		減濁性	良	良	良
		異色異物	少	少	少
重 合 活 性	ゲル評価 (重量%)	ゲル評価 (重量%)	6	7	4
		重合時間 (時間)	6	5	5
		生産性 (-)	3	4	4

項 目		37	38	39
実施例番号				
第 14 族元素成分	種 類	メタケイ酸ナトリウム <Na ₂ SiO ₃ >	ソジウムトリメトキシスタナート <NaSn(OMe) ₃ >	スズ酸ナトリウム四水和物 <Na ₂ SnO ₃ ·4H ₂ O>
	量 (B) / (a+b+c+d) (%) ^{*1}	5.8×10 ⁻⁴ / 1.0×10 ⁻⁵	2.4×10 ⁻³ / 1.0×10 ⁻⁵	6.7×10 ⁻⁴ / 5×10 ⁻⁶
	種 類	二酸化ケイ素 <SiO ₂ >	酸化第二スズ <SnO ₂ >	二酸化ゲルマニウム <GeO ₂ >
	量 (B) / (a+b+c+d) (%) ^{*2}	9.2×10 ⁻⁴ / 1.5×10 ⁻⁵	2.3×10 ⁻³ / 1.5×10 ⁻⁵	1.0×10 ⁻³ / 1×10 ⁻⁵
アルカリ化合物	種 類	—	—	—
	量 (B) / (a+b+c+d) (%) ^{*3}	—	—	—
活性化剤	種 類	TMAH	TMAH	TMAH
	量 (B) / (a+b+c+d) (%) ^{*4}	9.1×10 ⁻³ / 1.0×10 ⁻⁴	9.1×10 ⁻³ / 1.0×10 ⁻⁴	9.1×10 ⁻³ / 1.0×10 ⁻⁴
ポリマー物性	ポリマー色調	L 値 65	65	65
	b 値	1.5	1.5	1.8
濾過性	濾過性	良	良	良
	異色異物	少	少	少
重合活性	ゲル評価 (重量%)	6	10	5
	重合時間 (時間)	5.5	5	5.5
重合活性	生産性 (-)	4	4	4

【0161】【比較例 1～4】表 9 に示す触媒を使用する以外は実施例 1 と同様にしてポリカーボネートを製造した。重合活性及び得られたポリマーの物性を表 9 に示す。

【0162】本発明により製造したポリカーボネートは不溶性異物の生成が少なく、迅速に濾過できた。一方、比較例によれば、濾過時にフィルター上にゲル状異物が

多数見られた。本発明によれば、上記色調評価射出成型板の成型時、一度成型を終了した後成型を再開した場合、目視による黒色異物の生成数が少ない水準を保っていた。

【0163】

【表 14】

項目		比較例番号		1	2	8	4
触媒	第14族元素成分	種類		—	—	—	—
		量 (g) / (t-SiO ₂ /t-Al ₂ O ₃) ^{*1}		—	—	—	—
		種類		—	—	—	—
		量 (g) / (t-SiO ₂ /t-Al ₂ O ₃) ^{*2}		—	—	—	—
媒	アルカリ化合物	種類		水酸化ナトリウム <NaOH>	水酸化ナトリウム <NaOH>	水酸化ナトリウム <NaOH>	ビスフェノールAナトリウム塩
		量 (g) / (t-SiO ₂ /t-Al ₂ O ₃) ^{*3}		$4 \times 10^{-5} / 1 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-4} / 5 \times 10^{-6}$	$4 \times 10^{-5} / 1 \times 10^{-6}$	$6.8 \times 10^{-4} / 5 \times 10^{-6}$
		種類		—	—	TMAH	TMAH
		量 (g) / (t-SiO ₂ /t-Al ₂ O ₃) ^{*4}		—	—	$9.1 \times 10^{-3} / 1 \times 10^{-4}$	$9.1 \times 10^{-3} / 1 \times 10^{-4}$
ポリマー物性	ポリマー包封	L 値		67	68	67	68
		b 値		1.5	1.5	1.5	1.5
	濾過性			やや不良	やや不良	良	やや不良
	異色異物			少	中	少	少
	ゲル評価 (重量%)			10	85	10	90
	重合活性	重合時間 (時間)		12以上	12以上	12以上	8
			生産性 (-)	1	1	1	3

フロントページの続き

(72)発明者 平田 滋己

山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式
会社岩国研究センター内

(72)発明者 阿部 正典

山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式
会社岩国研究センター内